

## Process of producing methanol

Patent Number: US5631302  
 Publication date: 1997-05-20  
 Inventor(s): KOENIG PETER [DE]; GOEHNA HERMANN [DE]  
 Applicant(s): METALLGESELLSCHAFT AG [DE]  
 Requested Patent: EP0682002, B1  
 Application Number: US19950437255 19950508  
 Priority Number (s): DE19944416425 19940510  
 IPC Classification: C07C27/06; C07C29/151; C07C27/26  
 EC Classification: C07C29/151B; C07C29/152  
 Equivalents: AU1792195, AU686754, BR9501949, CA2149003, CN1066130C, CN1112912, DE4416425, DK682002T, ES2113133T, GR3026500T, JP7304698, NZ272028, ZA9503783

### Abstract

From a synthesis gas which contains hydrogen and carbon oxides, methanol is produced on copper-containing catalysts under pressures in the range from 20 to 20 bars and at temperatures in the range from 200 to 350 DEG C. The synthesis gas is passed through a first synthesis reactor, which consists of a shaft reactor and contains a fixed bed of a copper-containing catalyst. The reaction in the shaft reactor is carried out adiabatically and without a recycling of synthesis gas. Together with recycle gas, the gas mixture which has not been reacted in the first synthesis reactor is passed through a second synthesis reactor, which contains a copper-containing catalyst, which is disposed in tubes and is indirectly cooled through boiling water. 10 to 30% of the carbon oxides of the synthesis gas are reacted in the shaft reactor to form methanol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Description

### DESCRIPTION

This invention relates to a process of producing methanol from a synthesis gas which contains hydrogen and carbon oxides by a reaction on copper-containing catalysts under pressures in the range from 20 to 120 bars and at temperatures in the range from 200 DEG to 350 DEG C., wherein the synthesis gas is passed through a first synthesis reactor, a first product mixture, which contains methanol vapor, is withdrawn from the first synthesis reactor, the first product mixture is cooled to condense methanol, which is then separated from the gaseous components of the first product mixture, the gaseous components of the first product mixture are fed to a second synthesis reactor, a second product mixture, which contains methanol vapor, is withdrawn from the second synthesis reactor, the second product mixture is cooled to condense methanol, which is separated from the gaseous components of the second product mixture, and at least part of the gaseous components of the first and second product mixtures is fed to the second synthesis reactor.

A process of that kind is described in DE-A-3 518 362. In that process the first and second synthesis reactors which are employed consist each of a shaft reactor, which contains a catalyst bed, which is indirectly cooled by water. As a result, the two reactors are substantially iso-thermally operated. Details of the synthesis of methanol and of the production of the synthesis gas are described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Volume A16, on pages 467 to 475. That disclosure



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 682 002 A1**

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②<sup>1</sup> Anmeldenummer: 95104127.6

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07C 29/151**, **C07C 31/04**

② Anmeldetag: 21.03.95

③ Priorität: 10.05.94 DE 4416425

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.11.95 Patentblatt 95/46

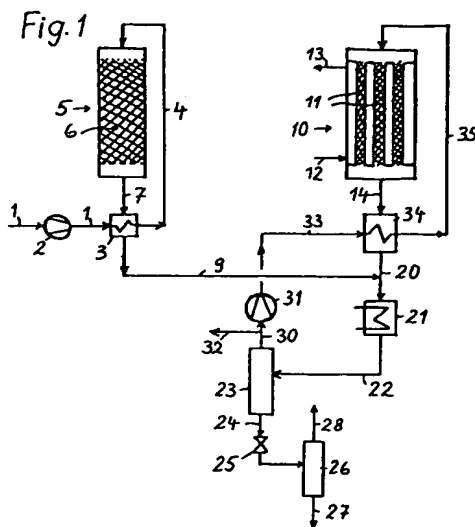
84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
SE

**71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Reuterweg 14  
D-60323 Frankfurt am Main (DE)**

**(72) Erfinder: Göhna, Hermann**  
**Gelerfeld 47**  
**D-65812 Bad Soden (DE)**  
**Erfinder: König, Peter, Dr.**  
**Am alten Schloss 79**  
**D-60439 Frankfurt am Main (DE)**

**54 Verfahren zur Erzeugung von Methanol.**

57) Methanol wird aus einem Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegas an kupferhaltigen Katalysatoren bei Drücken im Bereich von 20 bis 120 bar und Temperaturen im Bereich von 200 bis 350 °C erzeugt. Man leitet das Synthesegas zunächst durch einen ersten Synthesereaktor, der als Schachtreaktor ausgebildet ist und eine Schüttung eines kupferhaltigen Katalysators enthält. Die Umsetzung im Schachtreaktor erfolgt adiabatisch und ohne Synthesegas-Kreislauf. Das im ersten Synthesereaktor nicht umgesetzte Gasgemisch wird zusammen mit Kreislaufgas durch einen zweiten Synthesereaktor geführt, der einen in Röhren angeordneten, durch siedendes Wasser indirekt gekühlten kupferhaltigen Katalysator aufweist. Vorzugsweise werden 10 bis 30 % der Kohlenoxide des Synthesegases im Schachtreaktor zu Methanol umgesetzt.



**EP 0 682 002 A1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Methanol aus einem Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegas durch Umsetzung an kupferhaltigen Katalysatoren bei Drücken im Bereich von 20 bis 120 bar und Temperaturen im Bereich von 200 bis 350 °C, wobei man das Synthesegas durch einen ersten Synthesereaktor leitet, aus dem ersten Synthesereaktor ein Methanoldampf enthaltendes  
 5 erstes Produktgemisch abzieht, das erste Produktgemisch kühlt, dabei Methanol kondensiert und von den gasförmigen Bestandteilen des ersten Produktgemisches trennt, wobei man die gasförmigen Bestandteile des ersten Produktgemisches in einen zweiten Synthesereaktor leitet, aus dem man ein Methanoldampf enthaltendes zweites Produktgemisch abzieht, wobei man das zweite Produktgemisch kühlt, dabei Methanol kondensiert und von den gasförmigen Bestandteilen des zweiten Produktgemisches trennt und mindestens  
 10 einen Teil der gasförmigen Bestandteile des ersten und zweiten Produktgemisches in den zweiten Synthesereaktor leitet.

Ein Verfahren dieser Art ist in DE-A-3 518 362 beschrieben. Bei diesem Verfahren benutzt man für den ersten und zweiten Synthesereaktor jeweils einen Schachtreaktor mit einem Katalysatorbett, das durch Wasser indirekt gekühlt wird. Dadurch werden die beiden Reaktoren im wesentlichen isotherm betrieben.  
 15 Einzelheiten zur Methanolsynthese und zur Erzeugung des Synthesegases sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A16, Seiten 467 bis 475 beschrieben, wobei sowohl die Synthese im Röhrenreaktor als auch im adiabatisch betriebenen Schachtreaktor berücksichtigt ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Synthese des Methanols aus einem Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegas möglichst kostengünstig durchzuführen und dabei mit einem relativ  
 20 kleinen Röhrenreaktor auszukommen. Erfindungsgemäß gelingt dies beim eingangs genannten Verfahren dadurch, daß man das Synthesegas mit einer Eintrittstemperatur im Bereich von 220 bis 270 °C in den ersten Synthesereaktor leitet, der als Schachtreaktor ausgebildet ist und eine Schüttung eines kupferhaltigen Katalysators enthält, wobei man die Umsetzung im Schachtreaktor adiabatisch und ohne Synthesegas-Kreislauf durchführt, und daß der zweite Synthesereaktor einen in Röhren angeordneten, durch siedendes  
 25 Wasser indirekt gekühlten kupferhaltigen Katalysator aufweist. Hierbei verzichtet man beim ersten Teil der Synthese, die im Schachtreaktor erfolgt, auf eine Kühlung, die ansonsten bei bekannten Schachtreaktoren entweder durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Kühlmedium oder durch Zumischen von kaltem Synthesegas erfolgt. Zweckmäßigerweise sorgt man dafür, daß 10 bis 30 % der dem Schachtreaktor zugeführten Kohlenoxide, d.h. die Summe aus CO + CO<sub>2</sub>, im Schachtreaktor zu Methanol umgesetzt  
 30 werden.

Es empfiehlt sich, daß man dem Schachtreaktor ein Synthesegas zuführt, dessen Stöchiometriezahl

$$S = (H_2 - CO_2) : (CO + CO_2)$$

35 mindestens 1,9 beträgt, welches überwiegend aus Wasserstoff besteht und welches einen CO-Gehalt von 0 bis 20 Vol.-% und einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 10 bis 25 Vol.-% aufweist, wobei das Volumenverhältnis CO<sub>2</sub> : CO mindestens 1 beträgt. Bei der Methanol-Synthese sind hierbei insbesondere folgende Reaktionen von Bedeutung:

- (1)  $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH - 90,5 \text{ kJ/mol}$
- 40 (2)  $CO_2 + 3 H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O - 49,4 \text{ kJ/mol}$
- (3)  $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O + 41,1 \text{ kJ/mol}$

Wenn das Synthesegas nur relativ wenig CO aber relativ viel CO<sub>2</sub> enthält, entsteht bei der Synthese im Schachtreaktor, der adiabatisch betrieben wird, zwischen Eintritt und Austritt kein oder nur ein geringer Temperatur-Anstieg. Dadurch ist es möglich, im Schachtreaktor den für die Kupferkatalysatoren günstigen  
 45 Temperaturbereich von 220 bis etwa 300 °C einzuhalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der größere Teil des Methanols, nämlich üblicherweise 70 bis 90 % der insgesamt im Schachtreaktor und Röhrenreaktor erzeugten Menge, im Röhrenreaktor am indirekt gekühlten Katalysator hergestellt. Dies bedeutet einerseits, daß der aufwendige Röhrenreaktor deutlich kleiner und damit apparativ kostengünstiger hergestellt werden kann, als wenn man die gesamte Methanol-  
 50 menge nur im Röhrenreaktor erzeugen würde. In bekannter Weise benutzt man im Röhrenreaktor siedendes Wasser als Kühlmittel, wobei Wasserdampf entsteht, der zusätzlich wertvoll ist, weil er unter hohem Druck anfällt. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es nun ein weiterer wichtiger Aspekt, daß die Produktion an Hochdruckdampf im Röhrenreaktor - gegenüber der einstufigen Arbeitsweise ohne vorgeschalteten Schachtreaktor - kaum verringert ist. Der Vorteil der relativ hohen Wasserdampf-Produktion im  
 55 Röhrenreaktor hängt beim Verfahren der Erfindung damit zusammen, daß im vorgeschalteten Schachtreaktor nur wenig Wärme freigesetzt wird und der weitaus größte Teil des Überschusses an Exothermie erst im Röhrenreaktor wirksam wird.

Um die genannten Vorteile möglichst optimal zu erreichen und die Investitionskosten für eine Produktionsanlage möglichst niedrig zu halten, ist unter anderem darauf zu achten, daß der Schachtreaktor möglichst einfach herzustellen ist. Um an dieser Stelle ohne Kühleinrichtungen auskommen zu können, muß man die bereits erwähnten Kriterien für das Synthesegas einhalten und dabei auch druckabhängige Veränderungen der Reaktionsintensitäten bedenken. Es ist vorteilhaft, dem Schachtreaktor ein Synthesegas mit einem CO-Gehalt von 0 bis 15 Vol.-% zuzuführen, dabei kann das Synthesegas einen relativ hohen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 15 bis 25 Vol.-% aufweisen. Vorteilhafterweise liegt das Volumen-Verhältnis CO<sub>2</sub> : CO höher als 2 : 1 und der CO-Gehalt liegt zumeist bei höchstens 10 Vol.-%. Dem Schachtreaktor kann auch ein Synthesegas zugeführt werden, das völlig frei von Kohlenmonoxid ist.

Für die Wahl des Drucks im Schachtreaktor und im Röhrenreaktor bei einer Methanolsynthese-Anlage gibt es zwei generelle Möglichkeiten, nämlich einmal in beiden Reaktoren bei etwa dem gleichen Druck zu arbeiten, so daß nachgeschaltete Anlagenteile gemeinsam verwendet werden können, und die andere Möglichkeit besteht darin, im Schachtreaktor und Röhrenreaktor erheblich unterschiedliche Drücke vorzusehen.

Wenn man den Druck in beiden Reaktoren etwa gleich wählt und einen Druckunterschied von weniger als 5 bar vorsieht, arbeitet man zweckmäßigerweise in beiden Reaktoren im Druckbereich von 60 bis 100 bar und vorzugsweise im Bereich von 70 zu 90 bar. Kann aber der Druckunterschied im Schachtreaktor und Röhrenreaktor größer sein, so empfiehlt es sich, im Schachtreaktor bei einem Druck im Bereich von 20 bis 60 bar und Röhrenreaktor im Druckbereich von 50 zu 100 bar zu arbeiten. Im letztgenannten Fall wird zumeist der Druck im Schachtreaktor um mindestens 7 bar niedriger sein als im Röhrenreaktor.

Für das erfindungsgemäße Verfahren, bei welchem das Synthesegas relativ viel CO<sub>2</sub> und relativ wenig CO enthält, empfehlen sich Cu-Zn-Katalysatoren mit einem Atomverhältnis Cu/Zn von 2:1 bis 4:1. Im allgemeinen besteht der Katalysator zu 50 bis 75 Gew.-% aus CuO, zu 15 bis 35 Gew.-% aus ZnO, daneben enthält dieser Katalysatortyp noch 5 bis 20 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die vorteilhaften Katalysatoren haben ferner eine spezifische Oberfläche nach BET von mindestens 100 m<sup>2</sup>/g und dazu eine bestimmte Porenstruktur. Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 20 bis 75 Å werden nachfolgend als Mesoporen bezeichnet, Poren mit einem Durchmesser von mehr als 75 Å werden nachstehend als Makroporen bezeichnet (Å = Angström). Im Katalysator liegt der Anteil der Mesoporen zahlenmäßig im Bereich von 20 bis 40 % und der Anteil der Makroporen zahlenmäßig im Bereich von 80 bis 60 %. Der Anteil der Poren mit einem Porendurchmesser von weniger als 20 Å liegt zahlenmäßig bei höchstens 1 %.

Die Herstellung eines Katalysators des bevorzugten Typs geschieht beispielsweise wie folgt:  
Eine erste Lösung wird aus 418 g Kupfernitrat, 50 g Zinkoxid, 1,6 l Wasser und 128 g 52,5-%ige HNO<sub>3</sub> erzeugt, wobei man diese Lösung mit einem kolloidalen Aluminiummethahydrat-Gel versetzt. Dieses Gel erzeugt man aus einem AlO(OH)-Sol, das bei 50 °C unter langsamem Rühren mit 30 g der 52,5-%igen Salpetersäure versetzt wird, um die Aluminiummethahydrat-Teilchen zu peptisieren. Eine zweite Lösung besteht aus 410 g Natriumcarbonat, die in 2 l Wasser gelöst werden. Die beiden Lösungen werden getrennt auf 68 °C erwärmt und unter starkem Rühren in der Weise vereinigt, daß der pH-Wert während der Fällung 6,7 beträgt. Der Niederschlag wird unter Rühren bei 68 °C eine Stunde lang in der Mutterlauge gealtert. Anschließend wird abfiltriert und mit Wasser natriumfrei gewaschen. Der Filterkuchen wird bei 120 °C getrocknet und anschließend 8 Stunden lang bei 280 °C kalziniert. Das kalzinierte Produkt wird zerkleinert und nach Zusatz von 2 Gew.-% Graphit zu Tabletten verpreßt. Der so gewonnene Katalysatorvorläufer besteht aus 67,4 Gew.-% CuO, 21,4 Gew.-% ZnO und 11,1 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Porenvolumen, gemessen mit der Methode der Quecksilberporosimetrie, beträgt 0,34 ml/g, 42 % der Poren sind Mesoporen und 58 % der Poren sind Makroporen.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine erste Variante der Verfahrensführung und

Fig. 2 eine zweite Variante der Verfahrensführung.

Bei der Verfahrensführung der Fig. 1 wird das durch die Leitung (1) herangeführte, vom Verdichter (2) geförderte Synthesegas im Wärmeaustauscher (3) auf Temperaturen von 220 bis 270 °C erhitzt und durch die Leitung (4) dem Schachtreaktor (5) zugeführt. Der Schachtreaktor enthält eine Schüttung (6) eines körnigen Kupferkatalysators. Im Schachtreaktor (5) erfolgt die Umsetzung ohne Kühlung und ohne Kreislauf-führung von Synthesegas allein durch einmaliges Hindurchströmen des frischen Synthesegases. Am unteren Ende des Reaktors (5) wird durch die Leitung (7) ein erstes Produktgemisch abgezogen, welches Methanoldampf enthält. Üblicherweise werden im Schachtreaktor 10 bis 30 % der Kohlenoxide (CO + CO<sub>2</sub>) des Synthesegases der Leitung (4) zu Methanol umgesetzt.

Eine erste Kühlung des Produktgemisches erfolgt im Wärmeaustauscher (3), danach strömt das Produktgemisch durch die Leitung (9), wo es in der Leitung (20) mit dem zweiten Produktgemisch vereinigt

wird, das aus dem Röhrenreaktor (10) kommt. Im Kühler (21) werden die beiden Produktgemische so weit gekühlt, daß Methanol kondensiert und das Gemisch strömt dann durch die Leitung (22) zu einem Abscheider (23). Methanolreiches Kondensat zieht man durch die Leitung (24) ab und führt es über ein Entspannungsventil (25) zu einem zweiten Abscheider (26). In der Leitung (27) fällt Rohmethanol an und Restgas verläßt den Abscheider (26) durch die Leitung (28). Das Rohmethanol der Leitung (27) wird einer bekannten, nicht dargestellten destillativen Reinigung zugeführt.

Das am Kopf des Abscheiders (23) abziehende Kreislaufgas wird teilweise durch die Leitung (30) zu einem Verdichter (31) geführt und ein Teil des Gases wird durch die Leitung (32) aus dem Verfahren entfernt, um den Gehalt an Inertgasen zu begrenzen. Das Kreislaufgas, welches die Synthesegas-Komponenten  $H_2$ , CO und  $CO_2$  enthält, wird dann durch die Leitung (33) zunächst zum Wärmeaustauscher (34) geführt und dort auf Temperaturen von etwa 200 bis 250 °C erhitzt, bevor es in der Leitung (35) dem Röhrenreaktor (10) aufgegeben wird. In bekannter Weise ist der Röhrenreaktor (10) mit einer großen Anzahl von Röhren (11) ausgestattet, die einen körnigen Kupferkatalysator enthalten. Der Katalysator wird indirekt durch unter hohem Druck siedendes Wasser gekühlt, das man in der Leitung (12) heranführt, der erzeugte Wasserdampf wird in der Leitung (13) abgezogen. Da dieser Wasserdampf etwa unter dem Druck anfällt, der in den Röhren (11) herrschenden Temperatur als Siedetemperatur entspricht, ist er für die weitere Verwendung von beträchtlichem Wert.

Das im Röhrenreaktor (10) erzeugte Produktgemisch strömt durch die Leitung (14) zum Wärmeaustauscher (34), wo eine erste Kühlung stattfindet und anschließend wird das Produktgemisch mit dem aus der Leitung (9) herangeführten Produktgemisch in der Leitung (20) vereinigt.

Beim Verfahren der Fig. 1 ist der Druck im Schachtreaktor (6) etwa der gleiche wie in den Röhren (11) des Röhrenreaktors (10), wobei man den Druck vorzugsweise um 1 bis 5 bar im Schachtreaktor (6) höher wählt, damit das dort erzeugte Produktgemisch ohne weiteres durch die Leitungen (7) und (9) zur Leitung (20) strömt. In den beiden Reaktoren (6) und (10) herrschen Drücke im Bereich von 20 bis 120 bar und vorzugsweise mindestens 40 bar.

Bei der Verfahrensführung der Fig. 2 arbeitet man im Schachtreaktor (6) und im Röhrenreaktor (10) bei Drücken, die sich erheblich unterscheiden und im Schachtreaktor zumeist um mindestens 7 bar niedriger sind als im Röhrenreaktor. Vorzugsweise liegt der Druck im Schachtreaktor (6) bei 20 bis 60 bar und in den Röhren (11) des Röhrenreaktors (10) bei 50 bis 100 bar. Wegen dieser Druckunterschiede wird das vom Wärmeaustauscher (3) kommende erste Produktgemisch durch einen Kühler (8) geführt, wobei man Methanol kondensiert und das Gemisch gelangt anschließend durch die Leitung (9a) zu einem eigenen Abscheider (15). Methanolreiches Kondensat aus dem Abscheider (15) wird durch die Leitung (16) zunächst zu einem Entspannungsventil (17) geführt und dann in den Abscheider (26) eingeleitet. Restgas, das die Synthesegas-Komponenten  $H_2$ , CO und  $CO_2$  enthält, zieht man mit Hilfe des Verdichters (18) in der Leitung (19) aus dem Abscheider (15) ab und speist es in die Leitung (33) des Kreislaufgases ein, das in der zusammen mit Fig. 1 beschriebenen Weise durch die Leitung (35) in den Röhrenreaktor (10) gelangt. Die weiteren Einzelheiten der Verfahrensführung der Fig. 2 stimmen mit den zusammen mit Fig. 1 erläuterten Einzelheiten überein, wobei Anlagenteile mit übereinstimmenden Bezugsziffern die bereits erläuterte Bedeutung haben.

#### Beispiel 1

In einer Verfahrensführung gemäß Fig. 1 wird durch die Leitung (1) ein Synthesegas herangeführt, das die in Tabelle I, Spalte A angegebene Zusammensetzung hat:

Tabelle I

	A	B
$CO_2$	23,9 Mol-%	22,1 Mol-%
CO	0,3 Mol-%	2,2 Mol-%
$H_2$	73,9 Mol-%	73,8 Mol-%
$CH_4$	1,2 Mol-%	1,2 Mol-%
$N_2$	0,7 Mol-%	0,7 Mol-%

Der im Schachtreaktor (5) und im Röhrenreaktor (10) verwendete Katalysator ist der gleiche, er besteht aus 67,4 Gew.-% CuO, 21,4 Gew.-% ZnO und 11,1 Gew.-%  $Al_2O_3$ , er wird vor Beginn der Synthese in üblicher Weise reduziert. Der Schachtreaktor enthält 200 kg Katalysator und der Röhrenreaktor enthält 800

## EP 0 682 002 A1

kg Katalysator. Im Schachtreaktor arbeitet man bei einem Druck von 80 bar und der Druck in den Röhren des Röhrenreaktors liegt bei 78 bar. Pro Stunde und pro m<sup>3</sup> Katalysator führt man dem Schachtreaktor 11000 Nm<sup>3</sup> Synthesegas zu.

In verschiedenen Leitungen herrschen folgende, in Tabelle II in der Zeile T1 angegebene Temperaturen:

Tabelle II

Leitung	4	7	13	35
T1 (°C)	250	286	260	240
T2 (°C)	250	279	260	240

Das Gas- und Dampfgemisch in der Leitung (7) hat die in der Tabelle III in Spalte A angegebene Zusammensetzung.

Tabelle III

	A	B	C	D	E
CO <sub>2</sub> (Mol-%)	18,5	14,0	11,3	19,8	9,8
CO (Mol-%)	3,6	3,0	2,5	5,0	2,4
H <sub>2</sub> (Mol-%)	64,5	69,1	62,0	72,9	71,1
CH <sub>4</sub> (Mol-%)	1,3	8,4	9,3	1,4	10,2
N <sub>2</sub> (Mol-%)	0,8	5,1	5,6	0,8	6,3
CH <sub>3</sub> OH (Mol-%)	4,0	0,3	5,2	0,1	0,2
H <sub>2</sub> O (Mol-%)	7,3	0,1	4,1	-	-

Dem Röhrenreaktor führt man durch die Leitung (35) ein Gas- und Dampfgemisch in einer Menge von 12000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>/h zu, dessen Zusammensetzung in Tabelle III in Spalte B angegeben ist. Das Temperatur-Maximum in den Röhren des Reaktors (10) liegt bei 270 °C, bei der Kühlung entsteht Wasserdampf von 48 bar. Das in der Leitung (14) aus dem Röhrenreaktor abgezogene Gas- und Dampfgemisch hat die Zusammensetzung gemäß Spalte C in Tabelle III. In der Leitung (27) fällt ein wasserhaltiges Produktgemisch mit 63,9 Gew.-% Methanol an. Für die Herstellung von 1000 kg dieses Produktgemisches werden durch die Leitung (1) 142 kmol Synthesegas mit der in Tabelle I, Spalte A angegebenen Zusammensetzung gebraucht.

### Beispiel 2

In der Verfahrensführung gemäß Fig. 2 wird mit dem gleichen Katalysator und den gleichen Katalysatormengen in den beiden Reaktoren (5) und (10) wie im Beispiel 1 gearbeitet. Die Zusammensetzung des Synthesegases der Leitung (1) ist oben in Tabelle I, Spalte B angegeben, Temperaturen in verschiedenen Leitungen sind obiger Tabelle II der Zeile T2 zu entnehmen. Die dem Schachtreaktor (5) zugeführte Synthesegasmenge beträgt wie im Beispiel 1 11000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>/h, im Reaktor (5) herrscht ein Druck von 60 bar.

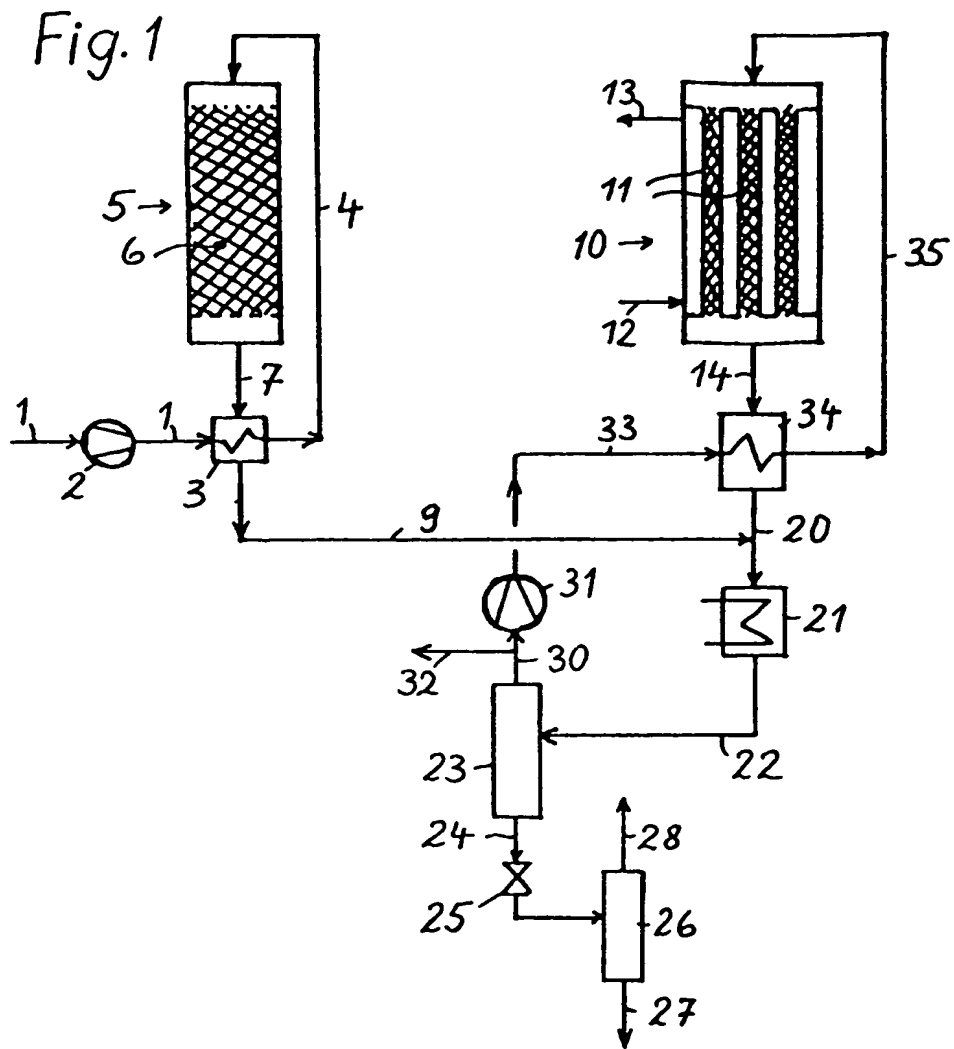
Pro kmol Synthesegas der Leitung (1) zieht man in der Leitung (19) 0,87 kmol Restgas ab, das zusammen mit dem Gas der Leitung (33) auf 100 bar komprimiert in den Röhrenreaktor (10) eintritt. Die Zusammensetzung des Restgases der Leitung (19) zeigt Tabelle III, Spalte D und Spalte E betrifft das Gas der Leitung (35). Das Mengenverhältnis der durch den Verdichter (18) und den Kreislaufverdichter (31) geführten Gasströme beträgt 1:4. Das Produktgemisch der Leitung (27) besteht zu 65,8 Gew.-% aus Methanol, der Rest ist Wasser. Um 1000 kg dieses Produktgemisches zu erzeugen, braucht man 135 kmol Synthesegas der in Tabelle I, Spalte B angegebenen Zusammensetzung.

### Patentansprüche

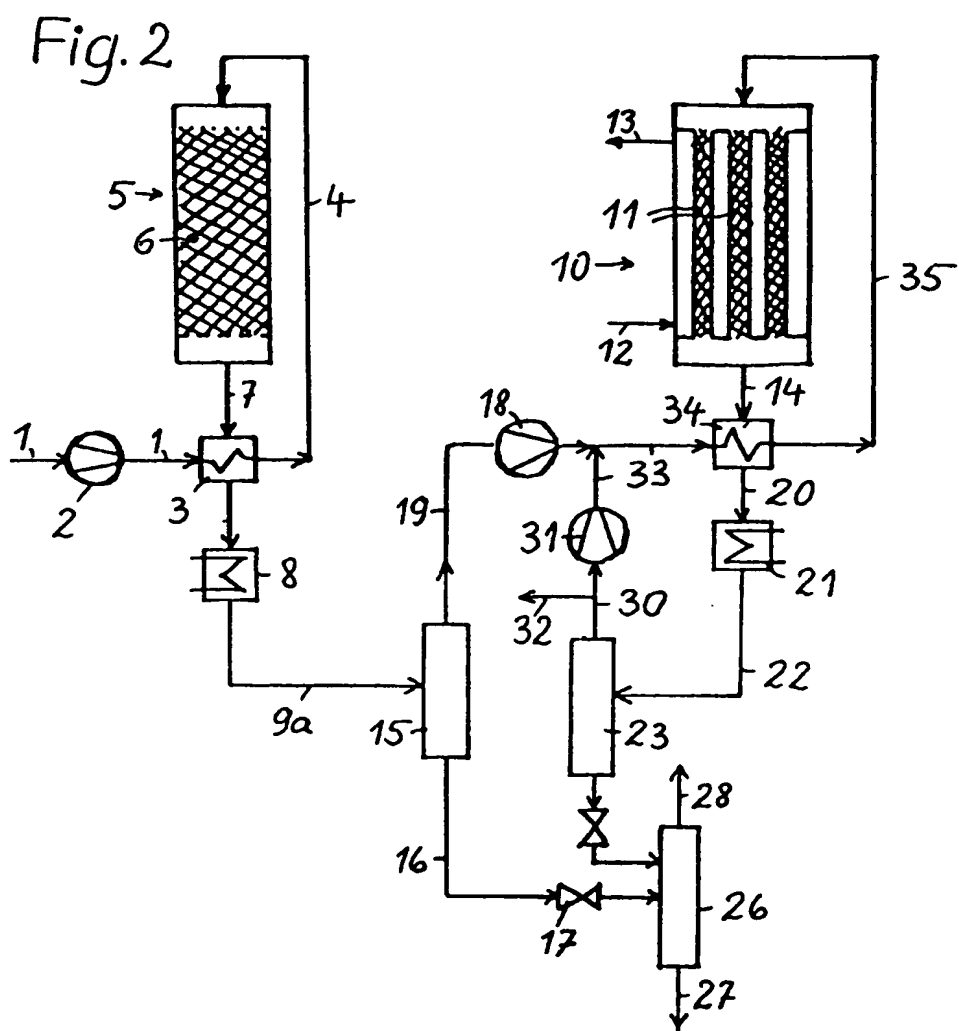
1. Verfahren zur Erzeugung von Methanol aus einem Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegas durch Umsetzung an kupferhaltigen Katalysatoren bei Drücken im Bereich von 20 bis 120 bar

und Temperaturen im Bereich von 200 bis 350 °C, wobei man das Synthesegas durch einen ersten Synthesereaktor leitet, aus dem ersten Synthesereaktor ein Methanoldampf enthaltendes erstes Produktgemisch abzieht, das erste Produktgemisch kühlt, dabei Methanol kondensiert und von den gasförmigen Bestandteilen des ersten Produktgemisches trennt, wobei man die gasförmigen Bestandteile des ersten Produktgemisches in einen zweiten Synthesereaktor leitet, aus dem man ein Methanoldampf enthaltendes zweites Produktgemisch abzieht, wobei man das zweite Produktgemisch kühlt, dabei Methanol kondensiert und von den gasförmigen Bestandteilen des zweiten Produktgemisches trennt und mindestens einen Teil der gasförmigen Bestandteile des ersten und zweiten Produktgemisches in den zweiten Synthesereaktor leitet, dadurch gekennzeichnet, daß man das Synthesegas mit einer Eintrittstemperatur im Bereich von 220 bis 270 °C in den ersten Synthesereaktor leitet, der als Schachtreaktor ausgebildet ist und eine Schüttung eines kupferhaltigen Katalysators enthält, wobei man die Umsetzung im Schachtreaktor adiabatisch und ohne Synthesegas-Kreislauf durchführt, und daß der zweite Synthesereaktor einen in Röhren angeordneten, durch siedendes Wasser indirekt gekühlten kupferhaltigen Katalysator aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 bis 30 % der Kohlenoxide im Schachtreaktor zu Methanol umsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Schachtreaktor ein Synthesegas zuführt, dessen Stöchiometriezahl  $S = (H_2 - CO_2) : (CO + CO_2)$  mindestens 1,9 beträgt, welches überwiegend aus Wasserstoff besteht und welches einen CO-Gehalt von 0 bis 20 Vol.-% und einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 10 bis 25 Vol.-% aufweist, wobei das Volumenverhältnis CO<sub>2</sub> : CO mindestens 1 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas, das man dem Schachtreaktor zuführt, einen CO-Gehalt von 0 bis 15 Vol.-% aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas, das man dem Schachtreaktor zuführt, einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 15 bis 25 Vol.-% und ein Volumenverhältnis CO<sub>2</sub> : CO von mindestens 2 : 1 aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Schachtreaktor und im Röhrenreaktor im Bereich von 60 bis 100 bar liegt, wobei sich die Drücke in den beiden Reaktoren um weniger als 5 bar unterscheiden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Schachtreaktor und im Röhrenreaktor im Bereich von 70 bis 90 bar liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Schachtreaktor ein Druck im Bereich von 20 bis 60 bar und im Röhrenreaktor ein Druck im Bereich von 50 bis 100 bar herrscht, wobei der Druck im Schachtreaktor um mindestens 7 bar niedriger ist als im Röhrenreaktor.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schachtreaktor und im Röhrenreaktor einen Katalysator verwendet, der zu 50 bis 75 Gew.-% aus CuO, zu 15 bis 35 Gew.-% aus ZnO und zu 5 bis 20 Gew.-% aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Cu:Zn-Atomverhältnis von 2:1 bis 4:1 aufweist.









Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 4127

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	DE-A-35 18 362 (LINDE AG) * das ganze Dokument * ---	1-10	C07C29/151 C07C31/04
A	DE-A-27 05 673 (DAVY POWER GAS) * Seite 20, Zeile 12 - Seite 22, Zeile 3; Ansprüche * ---	1-10	
A	GB-A-2 203 427 (INSTITUT NEFTEKHIMICHESKOGO SINTEZA IMENI A.V.) * das ganze Dokument * ---	1-10	
A	DATABASE WPI Week 9323 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-186575 & RO-A-102 382 (COMB CHIM VICTORIA) * Zusammenfassung * ---	1-10	
A	DATABASE WPI Week 9323 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-186574 & RO-A-102 381 (COMB CHIM VICTORIA) * Zusammenfassung * -----	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. August 1995	Prüfer Heywood, C
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			